

疎水化活性炭の開発



企業レポート

秋山 穰 慈*

Development of Hydrophobic Activated Carbon

Key Words : Hydrophobic surfaces, Activated carbons, Water purifiers

1. はじめに

活性炭は、古くから我々人類の生活に欠かせないものであり、例えば18世紀には糖液や酒造用の脱色精製用途として、世界大戦時には毒ガス防護用として利用され、その製造技術は発展した。現代でも浄水処理を筆頭に脱臭、空気浄化、空気中の窒素酸素分離、ガソリン蒸気の吸着（自動車用キャニスタ）、メタン貯蔵、電気二重層キャパシタ等、環境や健康への意識の高まりとともに、その用途は拡大している。

弊社では、1937年より活性炭の製造を開始して以来、「白鷺®」ブランドとして、国内外のお客様に愛用され、食品・医薬品・化学工業分野をはじめ、公共環境事業、また身近な所ではたばこのフィルター、浄水器など、時代や社会のニーズに合った開発を行い、現在の事業体制となっている。とりわけ弊社の強みとしては、2014年にJacobi Carbons社をグループに加えたことによる、グローバルな原料調達、製造・供給力と家庭用浄水カートリッジや空調脱臭フィルターに代表される応用加工品まで設計できる点にある。本稿ではその中でも、活性炭の表面修飾技術の開発、及び当素材を用いた浄水器ろ材への展開について紹介させて頂く。

2. 活性炭の表面修飾技術

活性炭は木・竹・ヤシ殻等の植物質、石炭質、合

成樹脂材などを1000℃程度の高温でガスや薬品と反応させて作られる微細孔を有する炭素材料である。活性炭を化学的にみると、多環芳香族が並んだ疎水的な表面構造を持つが、表面官能基と呼ばれるごく少量のカルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基等を持ち、これらの表面官能基は吸着質にも依存するが活性炭の吸着に影響を及ぼす。活性炭を不活性雰囲気中で加熱し、親水性の官能基を除去する方法等が知られているが効果は限られており、新たな表面改質の手法が求められていた。

しかしながら活性炭は安定な物質である為、その表面を化学的に修飾する方法は限られる。例えば、フッ素ガス等とは反応しC-F結合を有する化合物を形成し、疎水的な表面物性を発現することが知られている¹⁾。フッ素ガスは反応性が高いため取扱いが難しく、より簡便な方法が求められていた。

筆者らはシランカップリング処理を用いた新たな活性炭の疎水化処理法を見出した²⁾。シランカップリング剤としてヘキサメチルジシラン（HMDS）を用い、耐圧容器内に活性炭と共に充填し、高温で反応させることにより、図1の様な水になじまない活性炭を得ることができる。



* George AKIYAMA

1978年3月生まれ
 京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻 修士課程修了(2002年)
 現在、大阪ガスケミカル株式会社
 活性炭事業部イノベーション開発部 副主任研究員 博士(工学) 錯体化学、多孔性材料
 TEL : 06-6464-3325
 FAX : 06-6462-1400
 E-mail : j-akiyama@ogc.co.jp



図1 HMDS処理された粉末活性炭
 (活性炭は水になじまず水の上に浮いている)

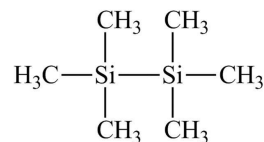


図2 HMDSの構造式
 (ヘキサメチルジシラン)

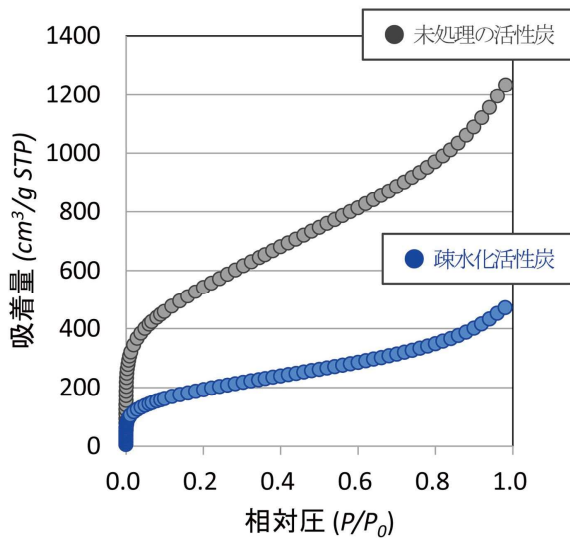


図3 窒素吸着等温線 (77K)

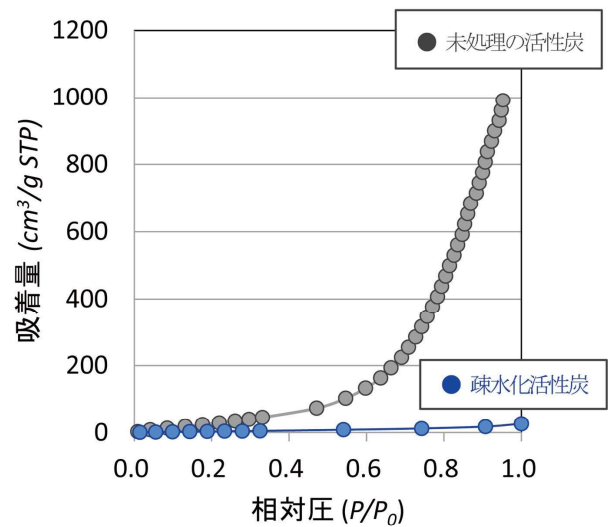


図4 水蒸気吸着等温線 (25°C)

HMDSは図2の様な構造を有する常温液体の有機物であるが、ケイ素—ケイ素結合の結合距離は 2.34\AA と長く、結合エネルギーも他の結合と比べると小さい為、 400°C 以上で熱分解することが知られている³⁾。詳細な反応メカニズムは不明であるが、添加したHMDSは加熱され熱分解し、トリメチルシリルラジカルとして活性炭と反応していると示唆される。この様にしてHMDSによって処理された活性炭は特異な吸着特性を持ち、窒素及び水蒸気吸着等温線を測定した結果を図3,4に示す。

77Kでの窒素吸着測定からBET比表面積を算出した結果、疎水化処理を行うことにより、比表面積は $1768\text{ m}^2/\text{g}$ から $624\text{ m}^2/\text{g}$ へと細孔は小さくなった。しかしながら、 25°C の水蒸気吸着測定より、未処理の活性炭では、活性炭特有の $P/P_0=0.4$ 付近より急激な吸着が始まり、飽和蒸気圧付近では $1000\text{ cm}^3/\text{g}$ もの水を吸着するのに対し、疎水化活性炭は飽和蒸気圧付近でも、ほぼ水を吸着しない結果となった。HMDS処理された疎水化活性炭はナノスケールの空間があるにもかかわらず、飽和水蒸気下でも水が凝集しないという、極めて疎水的な空間を有する。また、疎水化の処理度合は反応させるHMDSの量に依存し、少しの量であれば水蒸気の吸着等温線を右に少しシフトさせる程度であるが、多量に反応させると図3,4の様な完全に疎水的な細孔を形成する。

3. 家庭用浄水器

近年、飲料水、特に水道水の水質に関する安全衛生上の関心が高まってきており、多くの人が浄水器を購入するようになってきた。その普及率は全国で36.2%である⁴⁾。日本で販売されている浄水器は活性炭と中空糸膜を組み合わせたものが多く、活性炭により残留塩素を分解して塩素臭を消し、中空糸膜により濁りと呼ばれるシリカやアルミナの微粒子と水道管の錆に由来する金属酸化物を除去できる。これら成分を除去することで、水道水がおいしい水に変わることが多くの人に感じており、大都市圏では全国より高い普及率である。浄水器は取扱いの手軽さから蛇口直結型が主流であったが、近年デザイン性に優れる水栓一体型の需要が伸びてきている。いずれにしても浄水器は、日本のあまり広くないキッチンで邪魔にならずコンパクトであることが求められる。

また、浄水器の高機能化に伴い、残留塩素、濁りだけでなく、農薬や住宅への引き込み管に起因する溶解性鉛、発癌性が懸念されているトリハロメタンの除去が求められている。トリハロメタンは、水中に含まれる有機物(フミン質)と残留塩素との反応により生成される有機塩素化合物の総称であり、クロロホルム、ジクロロプロモメタン、クロロジプロモメタン、ブromoホルムがその代表である。水道水中のトリハロメタンのうち、半量近くはクロロホルムであると言われているが、分子量の小さいクロロ

ホルムは最も除去しにくく、浄水器性能の律速となっていた。

4. 疎水化活性炭によるクロロホルム除去性能試験

水中に溶解しているトリハロメタンの吸着原理は物理的な力 (van der Waals 相互作用) に寄るもので、活性炭の 2 nm 以下の細孔であるミクロ孔に引きつけられ吸着していると考えられている。活性炭表面がトリメチルシリル基により、従来の活性炭よりも疎水化された活性炭は、疎水分子であるトリハロメタン (クロロホルム) 除去に適していると考え検討を行った。

活性炭試料は、TC-100N (大阪ガスケミカル (株) 製、ヤン破碎炭、粒子径 140 μm 、比表面積 1207 m^2/g) を用いた。活性炭を耐圧容器内に入れ、HMDS を活性炭重量に対し 12.5% 加え、反応器を密閉して 430°C で 4 時間反応させた。反応後の活性炭をアセトンで 2 回洗浄し、アセトンをろ別した後、170°C で 3 時間、加熱乾燥を行うことで疎水化活性炭を準備した。元の活性炭及び疎水化活性炭の一般物性を (表 1) に示す。

表 1 原料炭及び疎水化活性炭の一般物性

	原料炭	疎水化活性炭	単位
表面ケイ素濃度	—	2.2	[wt %]
かさ密度	0.476	0.504	[g cm^{-3}]
BET比表面積	1207	990	[$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
全細孔容積 ($P/P_0 = 0.990$)	0.56	0.48	[$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]

得られた疎水化活性炭及び元炭についてクロロホルム除去性能評価を行った。通水方法は JIS S 3201 に定められた家庭用浄水器試験方法に準拠して行い、クロロホルムの濃度が 60 ppb の試験水を、0.2 MPa の圧力条件下で、活性炭モジュールに向かって、3L/分の流量で流した。通水量、除去率を表したグラフを図 5 に示す。浄水器の能力は、除去対象物質の除去率が 80% に低下するまでの総ろ過水量を表示することが定められており、除去率が 80% に低下するまでの通水量が多い材の方が、除去物質に適した吸着剤であると言える。

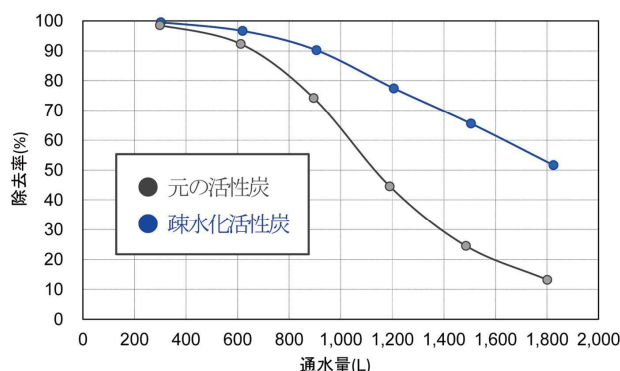


図 5 クロロホルム除去率と積算通水量

図 5 より除去率が 80% になる通水量が、疎水化活性炭では 1150 L と疎水化処理前の原料炭の 810 L と比較して 1.4 倍も伸びていることがわかった。表 1 より疎水化活性炭では、BET 比表面積及び全細孔容積が小さくなっているにも関わらず、クロロホルム除去量が伸びるのは、細孔表面の疎水性に起因するものと考えられる。上記の様に、疎水化活性炭は浄水器除去項目の律速となっているクロロホルムの通水量を伸ばすことができる為、浄水器の小型化、高寿命化に寄与することが期待される。

おわりに

活性炭は古くよりある材料であるが、その細孔の形状、表面の制御を行うことで、新たな材料へと生まれ変わり、新機能を有する用途開発など、まだまだ可能性の秘められた魅力ある材料である。本稿では HMDS を用いて細孔表面を疎水的に修飾し、新たな浄水器用ろ材としての可能性を見出した。安全でおいしい水を提供する為の新しい浄水器用活性炭として期待される。

参考文献

- 1) J. Parmentier, S. Schlienger, M. Dubois, E. Disa, F. Masin, T. A. Centeno, *Carbon*. **2012**, *50*, 5135-5147.
- 2) 特開 2016-166116 号公報
- 3) H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, *Chem. Commun.* **1968**, *16*, 930.
- 4) 一般社団法人浄水器協会 Web サイト
http://www.jwpa.or.jp/aq_ch.html